

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070143

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

C07F 5/00
C07F 5/06
C08F 4/52
C08F 4/52
C08F 4/60
C08F 36/00

(21)Application number : 06-202913

(71)Applicant : ENICHEM ELASTOMERI SPA

(22)Date of filing : 05.08.1994

(72)Inventor : GARBASSI FABIO
BIAGINI PAOLO
ANDREUSSI PIERO
LUGLI GABRIELE

(30)Priority

Priority number : 93MI 1793 Priority date : 06.08.1993 Priority country : IT

(54) ORGANOMETALLIC COMPLEX OF LANTHANIDES

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide organometallic complexes of lanthanides with a well-defined stoichiometry which can be used in the stereospecific polymerization of unsaturated monomers.

CONSTITUTION: Organometallic complexes of lanthanides can be represented by the formula: Me(OR)₃. (Me₁R₁R₂R₃)_x (wherein Me is a metal with an atomic number of 21 or 39 or an atomic number between 57 and 71; OR is an alkoxyl group in which R is a 1-10C linear, branched or alicyclic alkyl group; Me₁ represents a group IIIB metal; R₁, R₂ and R₃ may independently be H or a 1-10C linear, branched or alicyclic alkyl group; and x is 3 or 4).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3680181

[Date of registration] 27.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-70143

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 5/00		C 7457-4H		
		F 7457-4H		
C 0 8 F 4/52	ME Z			
	M F C			
4/60	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-202913	(71)出願人	591162170 エニケム エラストメリ ソシエタ ア レスボンサビリタ リミタータ イタリア ミラン 20124 ピアッツァ デラレブプリカ 16
(22)出願日	平成6年(1994)8月5日	(72)発明者	ファビオ・ガルバッシ イタリア国ノバーラ市28100ピア・チ・ポ ルタ 6
(31)優先権主張番号	M I 9 3 A 0 0 1 7 9 3	(72)発明者	パオロ・ピアジーニ イタリア国ノバーラ市28100ピア・グラム シ73
(32)優先日	1993年8月6日	(74)代理人	弁理士 木村 正巳
(33)優先権主張国	イタリア (I T)		

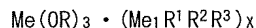
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ランタニド類の有機金属錯体

(57)【要約】

【目的】 不飽和単量体の立体特異的重合反応に使用される良好に特定された化学量論量を有するランタニドの有機金属錯体を提供する。

【構成】 一般式



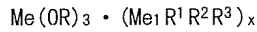
(式中、Meは原子番号21、39又は51～71を有する金属を表し；ORはRが炭素原子1～10個を含む線状、分枝状又は脂環式のアルキル基であるアルコキシル基であり；Me₁は第IIIB族の金属を表し；R¹、R²、R³は独立してHでもよいし、或いは炭素原子1～10個を含む線状、分枝状又は脂環式のアルキル基でもよく；xは3又は4の整数である)で表される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)



(式中、Meは原子番号21、39又は51～71を有する金属を表し；ORはRが炭素原子1～10個を含む線状、分枝状又は脂環式のアシル基であるアルコキシ基であり；Me₁は第IIIB族の金属を表し；R¹、R²、R³は独立してHでもよいし、或いは炭素原子1～10個を含む線状、分枝状又は脂環式のアシル基でもよく；xは3又は4の整数である)で示すことのできるランタニド類の有機金属錯体。

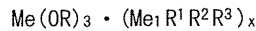
【請求項 2】請求項 1 記載のランタニド類の有機金属錯体において、Meはそれぞれ、イットリウム原子(Y)、ネオジム原子(Nd)又はプラセオジム(Pr)を表すことを特徴とする、有機金属錯体。

【請求項 3】請求項 1 記載のランタニド類の有機金属錯体において、ORはRが炭素原子1～4個を含む線状、分枝状又は脂環式のアシル基であるアルコキシ基であることを特徴とする、有機金属錯体。

【請求項 4】請求項 1 記載のランタニド類の有機金属錯体において、ORはRがそれぞれメチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル又はt-ブチル基であるアルコキシ基であることを特徴とする、有機金属錯体。

【請求項 5】

一般式 (I)



(式中、Meは原子番号21、39又は51～71を有する金属を表し；ORはRが炭素原子1～10個を含む線状、分枝状又は脂環式のアシル基であるアルコキシ基であり；Me₁は第IIIB族の金属を表し；R¹、R²、R³は独立してHでもよいし、或いは炭素原子1～10個を含む線状、分枝状又は脂環式のアシル基でもよく；xは3又は4の整数である)を有するランタニド類の有機金属錯体を製造する方法において、ランタニドのアルコラート Me(OR)₃ を溶媒に溶解又は懸濁せしめ、かくして得られた溶液／懸濁液に対して、アルミニウムトリアルキルの溶液をAl/Meモル比の値が1～4の間で、当該溶媒中にて、かつ-30～+100℃の温度で添加し、得られた溶液を濾過し、最終溶液を強制真空下にて乾燥させることを特徴とする、有機金属錯体の製造方法。

【請求項 6】請求項 5 記載のランタニド類の有機金属錯体の製造方法において、前記アルキルトリアルキルの添加を0～+10℃の温度で行うことを特徴とする、有機金属錯体の製造方法。

【請求項 7】請求項 5 記載のランタニド類の有機金属錯体の製造方法において、脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素を前記溶媒として使用することを特徴とする、有機金属錯体の製造方法。

【請求項 8】請求項 5 記載のランタニド類の有機金属錯

2

体の製造方法において、前記アルミニウムトリアルキル溶液の添加を、不活性ガスのキャップ下に30～90分の時間範囲内で行うことを特徴とする、有機金属錯体の製造方法。

【請求項 9】不飽和モノマーを重合する方法において、請求項 1 記載のランタニド類の有機金属錯体を触媒として使用することを特徴とする、重合方法。

【請求項 10】請求項 9 記載の重合方法において、ポリマーの立体特異性が約95%の1,4-シスから約95%の1,4-トランスに変更し得ることを特徴とする、重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ランタニド類の群に属する元素の新規な有機金属錯体、それらの製造法並びに不飽和モノマーの立体特異性重合におけるそれらの使用法に係る。

【0002】ランタニド類の群に属する金属の塩は、オレフィン系及びジオレフィン系両者の不飽和モノマーのチーグラー-ナッタ型重合反応において、周期律表の第1族から第II族に属する金属のアルキルと共に、そしてハロゲン化剤の存在下に活性触媒系を形成できることは当該技術分野では公知である。

【0003】これらの触媒系は、大抵は、立体特異性であり、ブタジエンの1,4-シス重合にとっては活性がある。なお、生成するエラストマーは、他の触媒系によって製造したポリブタジエン類よりも良好な機械的性質を有している。

【0004】ランタニド類の群の金属塩に基づく三元触媒系の例を数多く集めたものは、パーガモンプレス社(Pergamon Press)が1989年に発行したG. Allen及びJ. Bevingtonの刊行物 Comprehensive Polymer Science, 第4巻, 5章, p53に載っている。

【0005】他の特に詳細な参考例は、雑誌 Inorganic Chimica Acta, 第130巻(1987) p125及び Polymer, 第29巻(1988), p1516に見ることができる。

【0006】ランタニド類の群に属する金属とは、公知技術において一般に受け入れられているものとしては、原子番号21のスカンジウム、原子番号39を有するイットリウム、及び／又はランタン(57)とルテチウム(71)との間の原子番号を有する金属からなる群に属する金属であり、これらの金属は1985年以前のIUPAC定義によれば周期律表第IIIA族に属している。

【0007】特許の態様からは、ランタニド類に基づく三元触媒系の有効な例は、ドイツ特許DE1,812,935、DE2,833,721、DE2,848,964及びDD243,034に示されている。

【0008】上述の場合、大抵、触媒系は、重合すべき不飽和化合物の存在下に三成分を直接混合することによって製造しているが、これは“触媒混合物の現場製造”として従来技術では公知の方法である。

【0009】公知技術の他の技法は、適当な溶媒中での触媒混合物の製造（予備生成）を含んでおり、次いで、生じた溶液又は懸濁液を重合すべき不飽和化合物の溶液に接触させている。この後者の場合には、触媒の予備生成混合物は、重合すべき不飽和モノマーに接触させる前に予定期間熟成させることができる。

【0010】上述の場合いずれにおいても、求めた混合物は、不飽和モノマーを、一般には、かつ特にブタジエンと重合するに適した触媒系を形成している。

【0011】しかしながら、これらの触媒混合物は、その複雑さのために、構造上確定されてはいないし、確定した生成物として単離することもできず、各成分の混合後にかかるものとしては使用しなければならない。接触反応に含まれるこれら金属の有機金属誘導体を単離することさえ可能ではない。

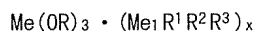
【0012】他方、化学量論上明確な生成物を有している利点から離れて、特にこれらの生成物を重合触媒系の成分として使用するとき、製造したポリマーの化学-物理的特性の再現性にとっても有用であろう。言い換えれば、明確な生成物から誘導した触媒によれば、再現性があり一定の分子量並びに分子量分布を有するポリマーを得ることができる。

【0013】その他の利点は、触媒成分自身に関するパラメーターを変えることによって、ポリマーの特性変差をプログラム化できることである。

【0014】発明者らは、ランタニド群の金属のアルコラートとトリアルキルアルミニウムとの反応によって固体又は液体の化合物が得られることを見出したが、これは本発明の第1の態様をなすものである。これらの錯体は、明確な化学量論によって固体又は液体の化合物として単離できるので、あらゆる意味で、一義的には確定した化合物である。

【0015】これらの錯体が固体生成物であるとすれば、これらは結晶化させることができ、また従来技術の元素分析法やX線回折で分析できるので、結晶セルの基本パラメーターを得ることができる。

【0016】上記したものによれば、本発明の第2態様は、一般式（I）



（式中、Meは原子番号21、39又は51～71を有する金属を表し；ORはRが炭素原子1～10個を含む線状、分枝状又は脂環式のアルキル基であるアルコキシル基であり；Me₁は第IIIB族、即ち1985年以前のIUPAC定義によればAl、Ga及びInを含む金属群の金属を表し、更にR¹、R²、R³は独立してHでもよいし、或いは炭素原子1～10個を含む線状、分枝状又は脂環式のアルキル基でもよく；xは3又は4の整数である）で示すことのできるランタニド類の有機金属錯体に係る。

【0017】構造式（I）中のxの値は、炭素原子の数が1より大きいアルコキシル基では3であるが、ORがOC

H₃であれば4である。

【0018】また、本発明は、一般式（I）を有する成分を製造するための合成法並びにオレフィン系及び／又はジオレフィン系モノマーの重合におけるこれら錯体の使用法にも関係しており、これは本発明の別な態様である。

【0019】上述した一般式（I）に属する錯体は、確定した化学量論では新しい化学群をなすものであり、近代技術の分光分析並びにこれらの錯体を構成する元素に関する化学分析によって特徴づけることができる。

【0020】本発明の好ましい態様は、一般式（I）（式中、Meはそれぞれネオジウム（Nd）、プラセオジウム（Pr）又はイットリウム（Y）である）を有する触媒錯体に関する。

【0021】本発明の等しく好ましい態様は、一般式（I）（式中、ORはRが炭素原子1～4個を含む線状、分枝状又は脂環式のアルキル基であるアルコキシル基である）を有する触媒錯体に関するものである。

【0022】また、本発明の別の態様は、一般式（I）（式中、ORはRがそれぞれメチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基又はt-ブチル基であるアルコキシル基である）を有する触媒錯体に関する。

【0023】既に明記したように、本発明は、これらの化合物を合成し分離するための製造方法にも関係している。反応は、ランタニドのアルコラート Me(OR)₃ を適当な溶媒に溶解又は懸濁せしめ、この溶液／懸濁液に対してアルミニウムトリアルキルの溶液を、Al/Meモル比の値1～4の間、温度-30～+100℃の間で当該溶媒中に添加することによって行われる。

【0024】温度は0～+10℃の間が好ましい。

【0025】反応が起こる溶媒は特別な特性を必要とはしていない。しかしながら、適切な溶媒は、反応すべき物質に対して最良の溶媒特性を有する溶媒として好まれる脂肪族、脂環式及び芳香族の全炭化水素類である。弱塩基性を有する溶媒、たとえばエチルエーテルも使用できるけれども、最良の溶媒とは考えられない。

【0026】アルミニウムトリアルキル溶液の添加には30～90分を要する上に、この添加は使用する試薬と反応生成物が両者共酸素及び湿気に対し感応性があるために不活性ガスの下で連続して行われる。

【0027】アルミニウムトリアルキルの添加の終わりには、溶液が得られるが、これを濾過して、必要であれば、懸濁中の痕跡量の固形分を除去する。次いで、濾液は溶媒又は反応しなかった恐らくは過剰のアルミニウムトリアルキルから確実に分離している。

【0028】この操作は、回収した最終生成物の物理的状态に従って5～15時間の間、強制真空（10⁻³Pa）下で行われる。最終残渣は、固体であれ液体であれ、元素の化学分析及び必要な分光分析のために使用する。

【0029】以上記載の手順は一般に有効であるけれど

も、溶媒の蒸発後に得られる錯体の物理状態はランタニドアルコラート及びアルミニウムトリアルキルのタイプ及びそれらのモル比によって変わることは明白である。

【0030】例えば、 $\text{Nd}(\text{O}i\text{Bu})_3$ と $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$ 又は $\text{AlH}(\text{Bu}^i)_2$ との反応からは粘性のある液体が得られるのに対し、 $\text{Nd}(\text{O}i\text{Bu})_3$ 、 $\text{Y}(\text{O}i\text{Bu})_3$ 又は $\text{Pr}(\text{O}i\text{Bu})_3$ と $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ との反応からは固体の生成物が得られる。なお、ランタニド類のメトキシドでは、 Al/Ln モル比が4のときのみ固体で化学的に確定した錯体が得られる。

【0031】様々な場合に得ることができる種類の異なる錯体については、以下に記載の実施例（単に説明のためにのみ例示する）によって理解されるであろう。

【0032】本発明のランタニド類のアルキルアルコキシ誘導体は、その存在がこれまで文献には立証されていない一群の生成物を形成する。

【0033】事実、ランタニド類のアルキル誘導体が存在することは科学文献及び特許文献で公知であるが、これらの誘導体は一般にはランタニド類のホモレプト性 (homoleptic) 塩、例えば三塩化物やトリカルボン酸塩から出発しては得られず、ただ一般式 $\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}$ （式中、 Ln はランタニド類群の元素であり、 Cp^* はシクロペンタジエニル又はペンタメチルシクロペンタジエニル基である）を有するランタニド類のビスシクロペンタジエニルハライドから出発して得ている。

【0034】これらの誘導体とリチウム又はマグネシウムアルキル誘導体のアルキルとの反応によって、一般式 $(\text{Cp}^*)_2\text{Ln-R}$ （式中、アルキル（ R ）基及び (Cp^*) 基が同時に存在する）を有するものが得られるが、これらは安定剤として働くものである。それ故に、これらのアルキル類の製造には、コストの高い出発生成物、例えばランタニド類のビスシクロペンタジエニルハライドとリチウム及びマグネシウムアルキル類の使用を要することは明らかである。

【0035】この種のランタニド類のアルキル誘導体に関する詳細な文献は、2つの冗長な文献、即ち1つは Pergamon Press が1982年に印刷し、G. Wilkinson, G. A. Stone 及び E. W. Abel 発行の Comprehensive Organometallic Chemistry, 第3巻, p173、もう1つは Springer-Verlag が1983年に発行した Gmelin Handbuck der Anorganische Chemie, 第39-D6巻, p208に記載されている。

【0036】本発明によって得ることのできる錯体は、代わりに、ランタニド及びアルミニウム原子に結合したアルコキシ及びアルキル結合剤からなっており、それ故に簡単に産業上入手可能な出発誘導体、例えばランタニド類のアルコラートとアルミニウムトリアルキル類との反応によって得られるランタニドとアルミニウムのアルキルアルコキシ混合誘導体と考えるべきである。

【0037】従って、本発明によるこれらの合成に関する独創的で斬新な特性は明白である。

【0038】発明者らが請求する錯体であって、特許及び科学文献には載っていない新規な一群の誘導体を形成する錯体は、アルミニウムアルキルがあっても、なくても、特定のルイス酸又はハロゲン化剤と結合した時、オレフィン類、特にジオレフィン類を重合するための有効な触媒であることが立証されたが、これは本発明の第3の態様を示すものである。

【0039】ハロゲン化剤又はルイス酸の有効で、非限定の例とは、一般式 AlX_3 （式中、 $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 又は I ）を有する三ハロゲン化アルミニウム類；一般式 AlXR_2 （式中、 X は上と同じ意味を有し、 R は炭素原子1~20個を含む線状又は分枝状アルキル基である）を有する二ハロゲン化モノアルキル類；一般式 AlXR_2 （式中、 X 及び R は上と同じ意味を有する）を有する一ハロゲン化アルミニウムジアルキル類；一般式 $\text{BX}_{3-m}\text{R}_m$ （式中、 X 及び R は上と同じ意味を有し、 m は0から3まで変わる）を有するハロゲン化ホウ素類；一般式 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5-n\text{Y}_n)_3$ （式中、 Y がフッ素のとき n は0でもよいし、また1~5の間でも良く、 Y が CF_3 基であるときは n は1と3の間である）を有するホウ素の誘導体類；ハロゲン酸類 HX （式中、 X は上と同じ意味を有する）；一般式 RX （式中、 R 及び X は上と同じ意味を有する）を有するハロゲン化アルキル類；一般式 SiX_4 （式中、 X は上と同じ意味を有する）を有するハロゲン化ケイ素類；一般式 SnX_4 （式中、 X は上と同じ意味を有する）を有するハロゲン化スズ類等がある。

【0040】本発明で請求する触媒の活性は非常に高い。特に、重合はネオジム錯体の濃度が 5×10^{-4} モル/リットル未満で行っている。

【0041】ランタニド錯体のこのように低い濃度を用いることによって、特に純粋な溶媒又は触媒中心の効率を改善することができるアルミニウムトリアルキル類を使用することが必要となる。

【0042】なお、従来技術で公知のように、ランタニド類の場合には、アルミニウムトリアルキル類、例えば $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9^i)_3$ 又は一水素化ジアルキル類、例えば $\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9^i)_2$ は、製造するポリマーの分子量調節剤として働くことができる。

【0043】重合は、脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素溶媒中にて、重合すべき不飽和モノマーの存在下、20~100℃の温度範囲で、好ましくは0~70℃の温度範囲で予定の時間ランタニド錯体の1種を上述のハロゲン化剤又はルイス酸の1種と反応させることによって行われる。

【0044】最終ポリマーは、反応混合物をメタノール又はエタノールに注ぎ、真空乾燥することによって回収する。乾燥したポリマーは、物理化学的測定、例えば赤外線スペクトル、示差熱量分析、X線分析、NMR分析等のために使用する。

【0045】オレフィン系モノマー類、例えばエチレン

は不飽和モノマーとして使用できるし、この場合は高分子量の線状ポリマーが得られる。

【0046】他の不飽和モノマー類としては、ジオレフィン型のモノマー、例えばブタジエンやイソプレン等があり、これらのモノマーからは、もっぱら鎖中に1,4-単位を有するが、残りの二重結合の幾何学的立体規則性を1,4-シス>95%から1,4-トランス>95%に変更し得る可能性を持った高分子ポリマーを常に得られる。この事実は、これらの異なるタイプのポリマーは様々な特性を有することから興味深いことである。

【0047】最高等級の1,4-シス単位を有するポリマーは、Plenum Publishing Corpが1968年に発行したAdvances in Elastomers and Rubber Elasticity, p233に記載のように高い特性を有するエラストマーである。

【0048】他方、高等級の1,4-トランス単位を有するポリマーは、沸点が高い高結晶性のポリマーである。

【0049】最後に、様々な等級の1,4-シス及び1,4-トランス単位を有するポリマーには、シス単位が統計的に分布していれば無定形エラストマーであり、また1,4-トランス及び1,4-シス単位がブロックによって特徴づけられるものである場合には熱弾性材料である。

【0050】発明者らが請求した触媒系のこれらの様々な可能性は、ランタニドアルコキンド類、アルミニウムトリアルキル類及びハロゲン化剤に基づく三元系が非常に高い等級の1,4-シスを有する高分子ポリマーを常に製造するに過ぎないドイツ国特許第1812935号で請求していることと比較したならば、発明者らが提示した新規性に関する公平で別な証拠である。この比較は、ここに請求したこれらの新規錯体の重合時の挙動が公知技術の無理からぬ延長ではなく、いかに完全に新規で予期しなかった結果であることを示している。

【0051】本発明によって得られる幾つかの誘導体の製造手順並びに不飽和モノマー重合用の触媒としてのそれらの用途に関し、説明のためであって限定するためではなく、以下説明する。

【0052】実施例は、請求した全シリーズの金属及びアルコラートを代表するPr(OBu)₃、Nd(OCH₃)₃、Nd(OBuⁿ)₃、Nd(OBu^t)₃及びY(OBu^t)₃から出発した関連錯体の合成法を説明するものである。n-ブチラートやt-ブチラート等のアルコラート類については、一般式中xの値は3であり、メチラートの場合はxは4である。これらの2つの値から離れると、様々な化学量論量の化合物が得られるが、その分析値は明確な式に帰することはできない。

【0053】これは、請求した化合物がランタニドアルコラートとアルミニウムトリアルキルとの間の正確な反応比率によってのみ、明確で一義的な化合物を表していることの更に別の証拠である。

【0054】

【実施例1】

錯体Nd(OCH₃)₃(Al(CH₃)₃)₄の製造

トルエンに溶解したAl(CH₃)₃ (62.4ミリモル)の1.23モル溶液51mlを0℃でトルエン 10mlに溶解したNd(OCH₃)₃ 3.7g (15.6ミリモル)の懸濁液に添加した。反応混合物を6時間0℃の攪拌下に置くと、この初期懸濁液は唯僅かに乳白光を発する青色の溶液に変化した。

【0055】懸濁状態の微量の固体を濾別し、生じた透明溶液から溶媒を0℃で真空下除去した。

【0056】この方法では、粘性のある青色の油が得られるが、これを0℃で20時間真空下に保ち、揮発性物質を全て除去した。Nd(OCH₃)₃(Al(CH₃)₃)₄の計算値ではNd=27.4%；Al=20.5%；CH₃=34.3%であるが、分析値はNd=26.9%；Al=19.5%；CH₃=33.5%であった。

【0057】基CH₃の分析値は、ジグリム（ジエチレングリコールのジメチルエーテル）に溶解したH₂Oで錯体を分解させてガス容量分析によって得た。

【0058】残留する粘性油を二部に分割した。一部は、-20℃で数日間冷蔵庫に保持したところ、凝固して青色の結晶性固形物となった。

【0059】この固形分を洗滌又は再結晶しようとする試みは、全て、各種溶媒においてその著しく高い溶解度のために失敗に終わったため、固形分はそのまま使用しなければならなかった。そのIRスペクトルは、この固形分を抽出した油のそれに完全に同一であることが判明した（図1参照）。

【0060】粘性油の第2部分をヘキサンに溶解し、その溶液は、ネオジムを滴定分析した後重合試験のために使用した。ネオジムの濃度は0.064×10⁻³ g原子/cm³であることがわかった。

【0061】

【実施例2】

錯体Nd(OBu^t)₃(Al(CH₃)₃)₃の製造

トルエン 120mlに溶解したNd(OBu^t)₃ 9.1g (25ミリモル)を250mlテール付きフラスコに装入した。

【0062】溶液を-20℃に冷却した後、トルエン 30mlに溶解したAl(CH₃)₃ 7.4ml (76.8ミリモル)を約30分間で添加した。

【0063】次に、反応混合物を4時間0℃で攪拌下に保ち、次いで僅かに濁った青色の溶液が得られるが、これを濾過し溶媒を真空下で除去した。

【0064】残留物をペンタン 60mlに溶解し、その溶液をゆっくりと-20℃に冷却して青色の結晶性固形物の沈殿を得たが、これを室温下で濾過して回収し、真空乾燥して、固形物6.2gを得た。濾液を約30mlまで濃縮し、再度-20℃に冷却して更に結晶性生成物2.5gの沈殿を得たが、全収率は60%であった。

【0065】分析値はNd=25.1%、Al=14.7%、CH₃=24.0%であった。なお、Nd(OBu^t)₃(Al(CH₃)₃)₃の計算値

では、Nd=25.1%、Al=14.0%、CH₃=23.3%である。
この化合物の分子量は、ガソリン中の凝固点降下法で測定したところ、計算値が579であるのに対して、608であることがわかった。

【0066】この錯体のIRスペクトルを図2に示す。

【0067】単結晶のX線回折測定によれば、生成物は空間群がP31c、セルパラメーターはa=16,226(2)Å, c=8,219(3)Åの菱面体晶系で結晶化することを立証可能となる。

*

錯体Ln(OR)₃(Al(CH₃)₃)₃の分析データ

実施例 (番号)	錯 体	色	分 析 値 (%)		
			Ln	Al	CH ₃
3	Pr(OBu ^t) ₃ (Al(CH ₃) ₃) ₃	青色	24.5 (24.4)	12.8 (14.0)	24.2 (23.4)
4	Y(OBu ^t) ₃ (Al(CH ₃) ₃) ₃	無色	16.4 (17.0)	15.9 (15.4)	- -
5*	Nd(OBu ^t) ₃ (Al(CH ₃) ₃) ₃	淡青色	26.5 (24.9)	12.9 (14.0)	22.9 (23.3)

() 内は、計算値を示す。

*=生成物は粘性油として単離した。

【0071】

【実施例6】無水ヘキサン 100cm³と、0℃に冷却後液体ブタジエン 15gとを、無水液体ブタジエンを含むシリンドラに直接ねじ込んだ皮下注射針を用いて、不活性ガスで予めフラッシングし、磁気アンカーを備えた200ml飲料水用ビンに装入した。

【0072】0℃に維持したモノマー溶液に対し、次のものを順次添加した：実施例1に記載の如く製造し、ヘキサン溶液として添加するNd(OCH₃)₃(Al(CH₃)₃)₄ 0.05×10⁻³モル及びAlEtCl₂ 0.025×10⁻³モル。

【0073】次に、ビンをネオプレンシールを有する金属製王冠で閉鎖し、50℃にサーモスタット調節し、ビン内容物を攪拌するための回転マグネットを備えた浴の中に置いた。1時間、重合を行い、終りにビンを開放して、内容物を1%フェノール系酸化防止剤を含むメタノール 500ml中に排出した。

【0074】凝固したポリマーを室温で一晩真空乾燥した後計量した。エラストマー物質7.8g(52%)を得、その構造は、IR分光測光法で分析したところ、1,4-シスは96.8%、1,4-トランスは2.7%、1,2-は0.5%であることがわかった。

【0075】ゲル浸透クロマトグラフィー測定法によれば、分子量はMw=914×10³であった。

【0076】

【実施例7】ランタニド錯体及びルイス酸と共に、例えばAlH(Buⁱ)₂のようなアルミニウムアルキルの存在下に、ブタジエンの重合を行った。実施例6のように操作して、ヘキサン 100cm³、ブタジエン 15g、AlH(Buⁱ)₂ 0.15×10⁻³モル、Nd(OCH₃)₃(Al(CH₃)₃)₄ 0.05×10⁻³モル及びAlEtCl₂ 0.75×10⁻³モルをこの順序で導入した。

*【0068】

【実施例3～5】実施例2でも記載の同じ手順で操作して、下記の錯体を得た：[Pn(OBu^t)(Al(CH₃)₃)₃]、[Y(OBu^t)₃(Al(CH₃)₃)₃]及び[Nd(OBu)₃(Al(CH₃)₃)₃]。

【0069】これらの最終生成物の分析データを表1に示す。

【0070】

【表1】

【0077】重合を50℃で30分間行い、乾燥ポリマー 14.3g(95%)を得たが、その特性は1,4-シス=96.2%、1,4-トランス=3.2%、1,2-は0.6%で、分子量Mw=253×10³、Mw/Mn=2.7であった。

【0078】

【実施例8～10】ブタジエンの重合に際し、錯体Nd(OCH₃)₃(Al(CH₃)₃)₄に対する各種ルイス酸の影響を示しておく。

【0079】全ての操作は実施例6のように行った。使用した生成物及び得られた生成物を表2に示す。

【0080】

【表2】重合試験

実施例 (番号)	錯 体	ルイス酸 (モル×10 ⁻³)	モノマー (g)	時間 (時間)	変化率 (%)	IR 分 析 値 (%)			M _w (×10 ³)	M _w /M _n
						1,4-ジス	1,4-トランス	1,2-		
8*	Nd(OCH ₃) ₃ (Al(CH ₃) ₃) ₄	Al(CH ₃) ₂ Cl (0.1)	12	1.5	50	97.6	1.7	0.8	929	2.2
9	"	Bu ¹ Cl (0.05)	14	4.0	23	69.0	29.8	1.2	258	3.9
10	"	BCl ₃ (0.012)	16	0.5	52	97.5	2.0	0.5	606	4.8

* = いずれの例でも：Ndのg原子=0.05；モノマー=ブタジエン；重合温度=50℃

(7)

特開平7-70143

12

【0081】

【実施例11～15】これらの例は、ブタジエンの重合において、ルイス酸及びアルミニウムトリアルキル又は一水素化ジアルキルと共に用いた各種ランタニド錯体の活性を示している。操作は全て実施例7のように行った。その結果を表3に示す。

【0082】

【表3】ルイス酸及び各種アルミニウムトリアルキルと共にLn(OR)₃(Al(CH₃)₃)₃を用いた重合試験

10

20

30

40

13

実施例 (番号)	錯 体 (モル×10 ⁻³)	ルイス酸又は ハロゲン化剤 (モル×10 ⁻³)	AlR ₃ (モル×10 ⁻³)	モノマー (g)	時間 (時間)	変化率 (%)	IR 分 析 値 (%)	M _w (×10 ⁻²)	M _w /M _n
11	Nd(OBu) ₃ (Al(CH ₃) ₃) ₃ 0.05	AlEtCl ₂ 0.075	AlH(Bu') ₂ 0.55	15	1	71	1,4- γ 96.1 1,4- β 2.8 1,2- γ 1.1	40	2.6
12	" "	B(PhF ₅) ₃ 0.15	" "	13	1	88	73.0 24.5 2.5	19	4.0
13	" "	Bu'-Cl 0.15	" 0.3	15	4	93	91.8 7.7 0.5	447	3.2
14	Pr(OBu) ₃ (Al(CH ₃) ₃) ₃ 0.15	B(PhF ₅) ₃ 0.15	" 1.65	17	4	55	0.7 96.2 3.1	-	-
15	" "	AlEtCl ₂ 0.23	Al(CH ₃) ₃ 1.65	14	1	26	97.6 1.8 0.6	-	-

14

(8)

【0083】

【実施例 16～24】ブタジエンの重合において、種々のルイス酸及びアルミニウムトリアルキルの誘導体Nd(CH₃)₃(Al(CH₃)₃)₄ に対する影響を示している。操作は、実施例 7 に記載の如く行った。使用した化合物及び

得られた結果を表 4 に示す。

【0084】

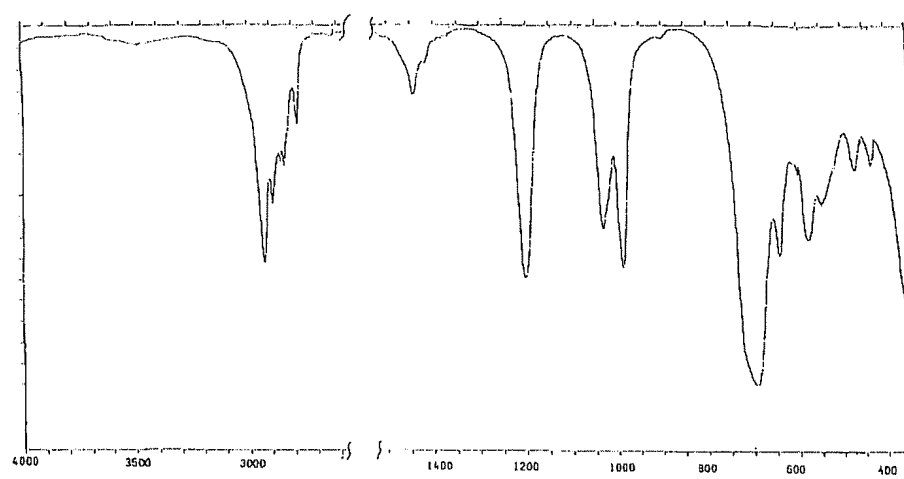
【表 4】Nd(OMe)₃(AlMe₃)₄ 及び各種ルイス酸又はアルミニウムトリアルキルを用いた重合試験

実施例	錯 体	ルイス酸又は ハロゲン化剤	AlR ₃	モノマー	時間	変化率	IR 分 析 値 (%)			MW	MW/Mn
(番号)	(モル×10 ⁻³)	(モル×10 ⁻³)	(モル×10 ⁻³)	(g)	(時間)	(%)	1,4-ジス	1,4-トリス	1,2-	(×10 ³)	¹⁵
16	0.05	AlEtCl ₂ (0.075)	Al(CH ₃) ₃ (0.55)	12	0.5	80	98.7	1.2	0.1	956	4.4
17	′	B(PhF ₅) ₃ (0.15)	′	24	0.5	81	23.7	75.1	1.2	237	1.8
18	′	BCl ₃ (0.05)	′	15	0.5	84	96.8	2.7	0.5	895	4.1
19	′	Bu ⁺ -Cl (0.15)	AlH(Bu ⁺) ₂ (0.30)	14	2.0	94	87.0	12.4	0.6	324	2.4
20	′	SnCl ₄ (0.04)	′	15	1.0	73	81.9	17.2	0.9	-	-
21	′	B(PhF ₅) ₃ (0.15)	′	13	1.0	91	69.5	28.0	0.9	75	2.3
22	′	Bu ⁺ -Cl (0.15)	′	16	4.0	54	94.2	5.3	0.5	-	-
23	′	Al(CH ₃) ₂ Cl (0.15)	′	17	0.5	87	97.4	2.0	0.6	253	2.7
24	′	AlEtCl ₂ (0.075)	′	13	0.5	93	95.7	3.8	0.6	260	2.7

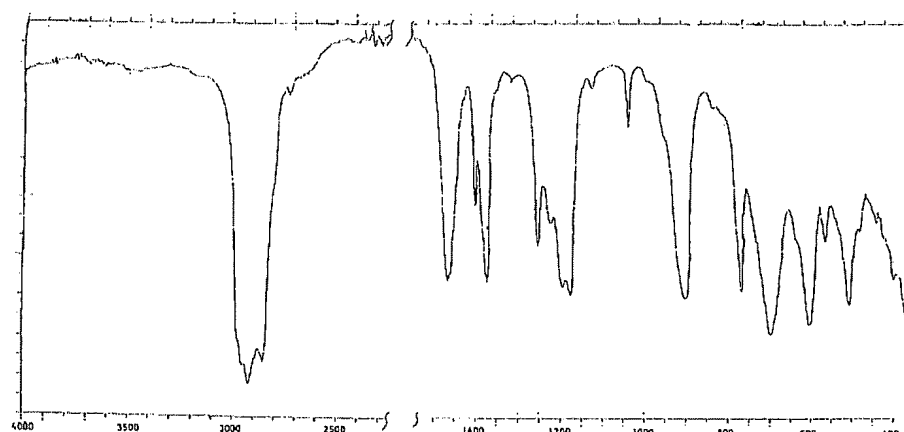
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による錯体Nd(OCH₃)₃(Al(CH₃)₃)₄のIRスペクトルを示すチャートである。【図2】本発明による他の錯体Nd(OBu^t)₃(Al(CH₃)₃)₃のIRスペクトルを示すチャートである。

【図 1】

Nd(OMe)₄·(AlMe₃)₄のIRスペクトル(薄膜)

【図 2】

Nd(O-t-Bu)₄·(AlMe₃)₄のIRスペクトル(ヌジール法)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C 08 F 36/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 ピエロ・アンドレウッシ
イタリア国ミラノ市ピア・レポンチーナ 8

(72) 発明者 ガブリエレ・ルーグリ
イタリア国ミラノ州サントミラネーゼ
市ピア・マルチャーリ・ディ・チェファロニ
ア 41